

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-49098

(P2001-49098A)

(43) 公開日 平成13年2月20日 (2001.2.20)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマート* (参考)
C 0 8 L 67/04		C 0 8 L 67/04	4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/18	C F D	C 0 8 J 5/18	C F D 4 J 0 0 2
C 0 9 J 167/04		C 0 9 J 167/04	4 J 0 4 0

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願平11-226311

(22) 出願日 平成11年8月10日 (1999.8.10)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 大淵 省二

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
化学株式会社内

(72) 発明者 相原 久

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
化学株式会社内

(72) 発明者 渡辺 孝行

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 乳酸系樹脂組成物及び成形体

(57) 【要約】

【解決手段】 乳酸系樹脂100重量部と、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、ロジン誘導体、及び、テルペン系樹脂からなる群から選択される一種又は二種以上の混合物を含んでなる粘着性付与剤1～100重量部とを混合してなる、粘着性を有する乳酸系樹脂組成物。

【効果】 本発明に係る乳酸系樹脂組成物よりなるフィルムは、乳酸系樹脂が本来有する透明性を維持し、優れた耐熱性、柔軟性を有し、しかも、表面に可塑剤や粘着性付与剤がブリードアウトすることがなく、容器などとの密着性に優れている。そのため、食品、電子、医療、薬品、化粧品等の各種包装用フィルム、農業用フィルム、土建・建築用フィルム、粘着テープ等の広範囲における資材、ラップフィルムとして好適に使用し得る。使用した後、廃棄されても産業廃棄物、家庭廃棄物として蓄積することがない。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 乳酸系樹脂100重量部と、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、ロジン誘導体、及び、テルペン系樹脂からなる群から選択される一種又は二種以上の混合物を含んでなる粘着性付与剤1～100重量部とを混合してなる、粘着性を有する乳酸系樹脂組成物。

【請求項2】 乳酸系樹脂が、ポリ乳酸100重量部と脂肪族多価カルボン酸エステル、脂肪族多価アルコールエステル、及び、オキシ酸エステルからなる群から選択された少なくとも1種の化合物10～100重量部を含んでなるものである、請求項1に記載した乳酸系樹脂組成物。

【請求項3】 乳酸系樹脂が、脂肪族ヒドロキシカルボン酸、脂肪族多価アルコール、及び、脂肪族多塩基酸からなる群から選択された少なくとも1種を含有してなるモノマーを重合してなるポリマーであり、かつ、前記モノマー中に乳酸を50～100重量%含むものである、請求項1に記載した乳酸系樹脂組成物。

【請求項4】 請求項1乃至3の何れかに記載した乳酸系樹脂組成物を含んでなる成形体。

【請求項5】 請求項1乃至3の何れかに記載した乳酸系樹脂組成物を含んでなり、少なくとも一軸方向に1.5～15倍延伸され、結晶化度が10～60%である成形体。

【請求項6】 請求項1乃至3の何れかに記載した乳酸系樹脂組成物を含んでなり、少なくとも一軸方向に1.5～15倍延伸され、結晶化度が10～60%であるフィルム又はシート。

【請求項7】 請求項1乃至3の何れかに記載した乳酸系樹脂組成物を含んでなり、JIS Z-6732記載の試験方法により評価したときに、厚み10μmのフィルムの引張弾性率が100MPa～1500MPa、ヘイズが0～10%であるフィルム又はシート。

【請求項8】 JIS Z-6732記載の試験方法により評価したときに、厚み10μmのフィルムの引張弾性率が100～1500MPa、ヘイズが0～10%であることを特徴とする、請求項6に記載したフィルム又はシート。

【請求項9】 平均厚み5～50μmである請求項6乃至8の何れかに記載したフィルム又はシート。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、乳酸系樹脂組成物に関する。詳しくは、自然環境下で分解性を有し、優れた透明性、柔軟性、耐熱性、更には粘着性に優れた乳酸系樹脂からなるフィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、プラスチックの廃棄物問題がクローズアップされている。包装材料のようなプラスチック

廃棄物は、使用者が使い終わった後、廃棄され、焼却処理されるか、又は埋め立て等により処分されていた。しかし、このようなプラスチック廃棄物は焼却処理した場合、燃焼熱が高く、焼却炉の耐久性の問題や、ポリ塩化ビニルのようなものでは有害なガスを発生し、公害問題を引き起こしていた。さらに、埋め立てた場合には、プラスチック成形物がそのまま分解せずに、原形のままゴミとして半永久的に残り、自然環境への影響が問題となっていた。このような状況の中、自然環境下で微生物により完全に消費され、自然的副産物である炭酸ガスや水に分解する種々の生分解性プラスチックが発明されている。例えば、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート、ポリカプロラクトン、ポリグリコール酸、ポリ乳酸、などが挙げられ、特にフィルム包装分野への用途開発がなされている。例えば、ラップフィルムや粘着フィルムやテープなどのプラスチック製品は、生ゴミ中に混入したり地球環境中に放置され分別や回収が困難であり、生分解性樹脂からなる材料開発が期待されている。

【0003】 生分解性樹脂の中でポリ乳酸は透明性に優れ、原料が枯渇する石油資源に依存しなく、コーンやじゃがいも等の植物より得られる澱粉を発酵して得られる再生可能な乳酸を原料とすること等から、特に前記した用途分野への材料開発が期待されている。このような背景の中、近年、ポリ乳酸をベースとした柔軟性を有する乳酸系樹脂が、此れ迄幾つか開発されてきている。特開平6-340753号公報には、乳酸とその他のヒドロキシカルボン酸を主成分とするコポリマーからなる組成物が開示されている。

【0004】 特開平4-335060号公報には、ポリ乳酸に、例えば、アジピン酸ジイソブチル、セバシン酸ジオクチル等の可塑剤を添加した組成物が開示されている。特開平8-245866号公報、及び特開平9-111107号公報には、例えば、ポリブチレンサクシネート、ポリエチレンサクシネート、ポリカプロラクトン等の柔軟性を有する生分解性樹脂をブレンドした組成物が開示されている。

【0005】 しかしながら、これら種々の乳酸系樹脂からなるフィルムは、自己粘着性が小さいため、瀬戸物、プラスチック容器、金属等の個体状物への粘着性や密着性が低く、本発明で目的とするラップフィルムや粘着フィルムなどの粘着性が要求される用途には、未だ満足するものではない。

【0006】 一方、此れ迄生分解性樹脂に密着性や粘着性を付与する方法として、幾つかの方法が既に開示されている。例えば、特開平6-330001号公報、特開平7-40492号公報や特開平7-44103号公報や特開平7-44104号公報には、生分解性樹脂からなるフィルムに、該フィルムの片面あるいは両面に粘着層を設けることによって粘着性を付与した粘着フィルム

やテープが開示されている。特開平6-330001号公報には、粘着層に用いる粘着性付与剤として、天然ゴムやアクリル樹脂、シリコン樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、酢酸ビニル樹脂等のエラストマーを、特開平7-40492号公報、特開平7-44103号公報、特開平7-44104号公報には、天然ゴムとロジン誘導体やテルペン誘導体等との混合物を、用いられることが記載されている。

【0007】これらの技術は、確かに乳酸系樹脂フィルム表面に粘着性を付与するものであるが、フィルム表面へ塗布する技術やそれに伴う付帯設備が必要であり、多大な労力とコストを要するなど、幾つかの問題点がある。

【0008】本発明者等は、安価かつ簡便に乳酸系樹脂に粘着性を発現させることを目的とし、前記した一般的に用いられる粘着性付与剤と乳酸系樹脂とを熔融混練し、得られたフィルムの物性や粘着性を調査した。

【0009】しかしながら、この方法では、

- ① フィルムの粘着性を向上することはできないばかりか、
- ② 乳酸系樹脂成分が劣化しフィルム強度が低下する場合があったり、
- ③ 乳酸系樹脂と粘着性付与剤との相溶性があまりなく、得られるフィルムの透明性が損なわれる、などの問題がある。従って、通常に用いられる粘着性付与剤を添加し熔融混練しただけでは、乳酸系樹脂自身に粘着性を付与することは困難であった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の解決課題は、乳酸系樹脂に金属、瀬戸物、プラスチック等の素材に対し粘着性と自己粘着性を有する樹脂組成物を提供することである。更には乳酸系樹脂の透明性を維持したまま粘着性を付与した樹脂組成物を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の問題を解決するために鋭意検討をおこなった結果、乳酸系樹脂に特定の化合物を添加することによって、その組成物からなるフィルムの粘着性を向上し得ることを見出し、本発明に至った。

【0012】すなわち、本発明は、以下の[1]～[9]に記載した事項により特定される。

【0013】[1] 乳酸系樹脂100重量部と、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、ロジン誘導体、及び、テルペン系樹脂からなる群から選択される一種又は二種以上の混合物を含んでなる粘着性付与剤1～100重量部とを混合してなる、粘着性を有する乳酸系樹脂組成物。

【0014】[2] 乳酸系樹脂が、ポリ乳酸100重量部と脂肪族多価カルボン酸エステル、脂肪族多価アルコールエステル、及び、オキシ酸エステルからなる群か

ら選択された少なくとも1種の化合物10～100重量部を含んでなるものである、[1]に記載した乳酸系樹脂組成物。

【0015】[3] 乳酸系樹脂が、脂肪族ヒドロキシカルボン酸、脂肪族多価アルコール、及び、脂肪族多塩基酸からなる群から選択された少なくとも1種を含有してなるモノマーを重合してなるポリマーであり、かつ、前記モノマー中に乳酸を50～100重量%含むものである、[1]に記載した乳酸系樹脂組成物。

【0016】[4] [1]乃至[3]の何れかに記載した乳酸系樹脂組成物を含んでなる成形体。

【0017】[5] [1]乃至[3]の何れかに記載した乳酸系樹脂組成物を含んでなり、少なくとも一軸方向に1.5～15倍延伸され、結晶化度が10～60%である成形体。

【0018】[6] [1]乃至[3]の何れかに記載した乳酸系樹脂組成物を含んでなり、少なくとも一軸方向に1.5～15倍延伸され、結晶化度が10～60%であるフィルム又はシート。

【0019】[7] [1]乃至[3]の何れかに記載した乳酸系樹脂組成物を含んでなり、JIS Z-6732記載の試験方法により評価したときに、厚み10μmのフィルムの引張弾性率が100MPa～1500MPa、ヘイズが0～10%であるフィルム又はシート。

【0020】[8] JIS Z-6732記載の試験方法により評価したときに、厚み10μmのフィルムの引張弾性率が100～1500MPa、ヘイズが0～10%であることを特徴とする、[6]に記載したフィルム又はシート。

【0021】[9] 平均厚み5～50μmである

[6]乃至[8]の何れかに記載したフィルム又はシート。

【0022】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。

【0023】[乳酸系樹脂]本発明で示す乳酸系樹脂とは、脂肪族ヒドロキシカルボン酸、脂肪族多価アルコール、脂肪族多塩基酸、からなる群より選択された一種又は二種以上のモノマーを主成分とするホモポリマーやコポリマー及びこれらの混合物であり、かつ、モノマー換算で少なくとも乳酸成分を50重量%以上含むホモポリマー、コポリマーである。又、可塑剤との混合物を含んでも良い。コポリマーは、特にランダムコポリマー、ブロックコポリマーのいずれも良いが、特にブロックコポリマーが透明性に優れ好ましい。又、例えば、一部多価イソシアネートや、セルロース、硝酸セルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、セルロイド、ビスコースレーヨン、再生セルロース、セロハン、キュブラ、銅アンモニアレーヨン、キュプロファン、ベンベルグ、ヘミセルロール、デンプン、アクロベクチン、デキスト

リン、デキストラン、グリコーゲン、ペクチン、キチン、キトサン、アラビアガム、グァーガム、ローカストビーンガム、アカシアガム等、及びこれらの混合物、及びこれらの誘導体多官能多糖類の架橋剤や結合剤があっても良い。

【0024】〔脂肪酸ヒドロキシカルボン酸〕本発明で示す脂肪酸ヒドロキシカルボン酸は、特に制限は無いが、例えば、グリコール酸、(D, L, DL) 乳酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ吉草酸、5-ヒドロキシ吉草酸、6-ヒドロキシカプロン酸等が挙げられる。

【0025】〔脂肪酸多価アルコール〕本発明で示す脂肪酸多価アルコールとしては、特に制限は無いが、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、テトラメチレングリコール、1, 4-シクロヘキサジメタノール等が挙げられる。

【0026】〔脂肪酸多塩基酸〕本発明で示す脂肪酸多塩基酸としては、特に制限は無いが、例えば、シュウ酸、コハク酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸等、及びこれらの無水物が挙げられる。これらは、酸無水物との混合物であってもよい。

【0027】〔乳酸系樹脂の製造方法〕本発明に用いる乳酸系樹脂の製造方法として、例えば、ポリ乳酸の例で見られる乳酸を直接脱水縮合する方法、これら各乳酸の環状2量体であるラクチドを開環重合する方法等が挙げられる。開環重合は、高級アルコール、ヒドロキシカルボン酸等の水酸基を有する化合物の存在下で行ってもよく、何れの方法によって製造されたものでもよい。乳酸-他のヒドロキシカルボン酸コポリマーの製造方法として、上記各乳酸と上記ヒドロキシカルボン酸を脱水重縮合する方法、上記各乳酸の環状2量体であるラクチドと上記ヒドロキシカルボン酸の環状体を開環共重合する方法等が挙げられる。何れの方法によって製造されたものでもよい。

【0028】〔乳酸系樹脂の分子量〕乳酸系樹脂の分子量(ここで、『分子量』は、『重量平均分子量(Mw)』を意味する。以下同様。)は、フィルムの加工性、得られるフィルムの強度及び分解性に影響を及ぼす。分子量が低いと得られるフィルムの強度が低下し、使用する際に張力で破断することがある。また、分解速度が速くなる。逆に分子量が高いと加工性が低下し、フィルム製膜が困難となる。かかる点を考慮すると、本発明に使用する乳酸系ポリマーの分子量は、約1万~約100万程度の範囲が好ましい。さらに好ましい範囲は1

0万~30万である。

【0029】〔可塑剤〕本発明では、乳酸系樹脂を更に軟質化するために可塑剤を添加しても良い。本発明で使用する可塑剤としては、例えば、脂肪酸多価カルボン酸エステル、脂肪酸多価アルコールエステル、オキシ酸エステル、等が挙げられる。脂肪酸多価カルボン酸エステルとしては、特に制限はないが、例えば、ジメチルアジペート、ジ-2-エチルヘキシルアジペート、ジイソブチルアジペート、ジブチルジグリコールアジペート、ジブチルセバケート、ジ-2-エチルヘキシルセバケート等のアジピン酸誘導体やセバシン酸誘導体等が挙げられる。

【0030】脂肪酸多価アルコールエステルとしては、特に制限はないが、例えば、ジエチレングリコールジベンゾエート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジエチレングリコールジヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノオレイルエーテル、ジエチレングリコールジオレイルエーテル、トリエチレングリコールジアセテート、トリエチレングリコールモノブチルエーテル等のアルキレングレコール誘導体、トリアセチン、グリセリンジアセトモノカプリレート、グリセリンジアセトモノラウレート、グリセリンジアセトモノオレート、テトラグリセリンカプリレート、デカグリセリンラウレート、デカグリセリンオレートグリセリントリプロピオネート等のグリセリン誘導体などが挙げられる。

【0031】オキシ酸エステルとしては、特に制限はないが、例えば、アセチルリシノール酸メチル、アセチルリシノール酸エチル、アセチルリシノール酸ブチル等のリシノール酸誘導体、アセチルトリブチルクエン酸等のクエン酸誘導体等が挙げられる。特に、トリアセチン、アセチルトリブチルクエン酸、ジブチルセバケート、トリエチレングリコールジアセテート、グリセリンエステル類が乳酸系樹脂との相溶性が高く好ましく、更に乳酸系樹脂がポリ乳酸の場合、グリセリンエステル類が相溶性に優れ好適に用いることができる。これらは、一種又は二種以上の混合物でも良く、何ら制限は無い。

【0032】〔可塑剤の添加量〕これらの可塑剤の添加量は、得られる延伸フィルムの結晶化度、柔軟性、耐熱性等に影響を及ぼす。添加量が多すぎると結晶化度及び耐熱性が低下し、少なすぎると十分な柔軟性が得られない。かかる観点から、可塑剤の添加量は、乳酸系樹脂100重量部に対し1~100重量部であることが好ましい。さらに好ましくは5~50重量部である。

【0033】〔粘着性付与剤〕本発明で目的とする粘着性を付与する為の粘着性付与剤としては、ロジン誘導体

やテルペン系樹脂、ポリエステル系やポリアミド系のエラストマーが挙げられ、好適に用いられることができる。これらは、一種又は二種以上の混合物で用いても良い。この中で、特にロジン誘導体やポリエステル系のエラストマーとの混合物は、乳酸系樹脂との相溶性が良く、その結果粘着性向上効果が高く好ましい。

【0034】[エラストマー] 本発明で示すポリエステル系エラストマー及びポリアミド系エラストマーは、重量平均分子量が300～3万のものが良く、好ましくは1000～2万が良く、より好ましくは2000～1.5万が良く、更に好ましくは5000～1万が良い。300より小さいと、乳酸系樹脂フィルムからブリードアウトする場合があります、逆に3万より大きいと粘着性を発現しなくなる場合があったり、乳酸系樹脂の有する透明性を損なう場合がある。

【0035】[ポリエステル系エラストマー] 前記したようなポリエステル系エラストマーの具体例としては、例えば、東レ・デュポン株式会社製のハイトレル（商品名）、例えば、射出グレードの2571、2751、3046、3548L、4047、4767、5557、6347、7247や、押出しグレードの4777、5077、5577、6377、7277や、ブローグレードの2474B、4797B、5612JB、4275JBや、ハイスイクルグレードの5557M、6347M、7247M、良接着・良相溶グレードの4057、2551、摺動グレードの6347L-01、7247L-01等が挙げられ、大日本インキ化学株式会社製のグリラックス E-500（商品名）等が挙げられ、東洋紡社製のペルブレン（商品名）、例えば、ペルブレンのPタイプとしてP-30B、P-40B、P-40H、P-55B、P-70B、P-90B、P-150H、P-280B、P-450H、P-150M、P-153D、P-80C、P-95C、P-55B-07、P-50DFR、P90BD、P40H-05、P150B-05、P-40BU、P40U、P48U、P55Uや、ペルブレンのSタイプとしてS-1001、S-2001、S-3001、S-6001、S-9001、S-1002等が挙げられ、日本合成化学工業株式会社製のポリエステル（商品名）、例えば、TP-220、TP-217、TP-219、TP-230、TP-236、TP-249、TP-270、TP-280、TP-285、TP-290、TP-293、TP-294、SP-170、SP-131、SP-154、SP-157、SP-160、SP-165、SP-166、SP-170、SP-176、KE-710、HP-301、LP-011、LP-022、LP-033、LP-034、LP-035、LP-036、LP-045、LP-044、WR-901、WR-960、等が挙げられる。

【0036】本発明では、特に、数平均分子量 (Mn)

が、1万以下のポリエステル-LP-045、LP-044、TP-293、TP-219、TP-280、TP-285等を好ましく私用することができら。これらは、一種又は二種以上の混合物でも良く、何ら制限はない。

【0037】[ポリアミド系エラストマー] 本発明で示すポリアミド系エラストマーの具体例としては、例えば、大日本インキ化学株式会社製のグリラックス E-500（商品名）、例えば、A-150、A-250、A-300、A-350が挙げられる。これらは、一種又は二種以上の混合物でも良く、何ら制限はない。

【0038】[ロジン誘導体] 本発明で示すロジン誘導体の具体例としては、室温で液状物と個体状物の化合物があるが、本発明ではいずれの化合物も用いることができる。本発明で用いられるロジン誘導体は、例えば、荒川化学（株）製の一般ロジン、不均化ロジンエステル、重合ロジンエステル、水素化ロジンエステル、ロジンフェノールが挙げられる。一般ロジンとしては、例えば、EG-105、PE-AD、PE-AZ、EG-106、EG-AAL、EG-ATが挙げられる。不均化ロジンエステルとしては、例えば、A-125、A-115、A-100、A-75、A-18が挙げられる。重合ロジンエステルとしては、例えば、D-160、D-135、D-125が挙げられる。水素化ロジンエステルとしては、例えば、HP、H、HDが挙げられる、ロジンフェノールとしては、例えば、803L、901が挙げられる。乳酸系樹脂の透明性を維持し、熔融混練時に乳酸系樹脂成分を劣化させずに粘着性を発現するものが良く、特に水添化ロジンエステルのHP、H、HD、不均化ロジンエステルのA-100、A-75、A-18がより好ましい。

【0039】[テルペン樹脂] 本発明で示すテルペン樹脂の具体例は、例えば、ヤスハラケミカル（株）製の商品名、YSレジン (PX1250、PX1150、PX1000、PX800、PX300、D105、D115、PX1150N、PX300N、A800)、ダイマロンが挙げられる。この他、変性テルペン樹脂としてヤスハラケミカル（株）製の商品名、YSレジン (TO125、TO115、TO105、TO85、TR105)、水添テルペン樹脂としてヤスハラケミカル（株）製の商品名、クリアロン (P125、P115、P105、P85、M115、M105、K110、K100、K4090)、テルペンフェノール樹脂としてヤスハラケミカル（株）製の商品名、YSポリスター (2000タイプ、Tタイプ、Sタイプ) やマイテイエースのGタイプやKタイプが挙げられる。特に、テルペンフェノール樹脂は乳酸系樹脂との相溶性が良く好ましい。

【0040】[粘着性付与剤の添加量] 乳酸系樹脂に粘着性付与剤の添加量は、乳酸系樹脂100重量部に対し、1～100重量部がよく、5～75重量部がより好

ましく、10～50重量部が更に好ましい。1重量部より小さいと密着性向上の効果が発現しない場合があり、逆に100重量部より大きいと乳酸系樹脂との相溶性が悪くなり、透明性が悪化し外観の良い成形体が得られないばかりか、成形体が得られない場合がある。

【0041】〔乳酸系樹脂組成物〕本発明で示す乳酸系樹脂組成物をラップフィルムに用いる場合には、その透明性（ヘイズ）は厚み10 μ mのときヘイズは10%以下が良く、より好ましくは5%以下、更に好ましくは2%以下、最も好ましくは1%以下がよい。本発明の乳酸系樹脂組成物には、用途に応じて、本発明の目的を損なわない範囲で、アンチブロッキング剤、滑剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、熱安定剤、有機充填剤、無機充填剤、着色防止剤、顔料等の他の添加剤を添加してもよい。

【0042】〔乳酸系樹脂組成物の製造方法〕本発明の乳酸系樹脂組成物の製造方法について説明する。乳酸系樹脂、粘着付与剤、場合によっては可塑剤や他の添加剤を、高速攪拌機又は低速攪拌機などを用いて均一に混合した後、十分な混練能力を有する一軸あるいは多軸の押出機を用いて熔融混練する方法等を採用することができる。本発明に係る樹脂組成物の形状は、通常、ペレット、棒状、粉末等が好ましい。

【0043】〔成形加工法〕本発明で示す樹脂組成物は、通常の成形法、例えばインフレ成形法、異形押出し成形、押出しTダイ成形法、紡糸成形法、射出成形法、発泡成形法、圧縮成形法、等により、フィルム、シート、中空管、（モノ、マルチ）フィラメント、発泡体、容器、等の成形体に成形加工することができる。

【0044】以下に、例を示す。本発明で示した乳酸系樹脂組成物を、Tダイが装着された押出機を用いる熔融押出法によりフィルム状に製膜する。得られたフィルムをロール延伸によって流れ方向に延伸した後、テンター延伸によって横方向に延伸する。延伸後、緊張下で熱処理することにより乳酸系樹脂延伸フィルムを形成する。上記各種の添加剤を含む乳酸系樹脂組成物の熔融押出温度は、好ましくは100～280℃、より好ましくは130～250℃の範囲である。成形温度が低いと成形安定性が得難く、また過負荷に陥り易い。逆に成形温度が高いと乳酸系樹脂が分解することがあり、分子量低下、強度低下、着色等が起こる場合があるので好ましくない。

【0045】本発明の乳酸系樹脂組成物を含んでなる延伸フィルムは、流れ方向（機械方向）及び幅方向（機械方向と直交する方向）の少なくとも一軸方向に、1.5～5倍延伸することにより得られる。機械方向及び幅方向に2軸延伸することが好ましい。延伸倍率が1.5倍未満であると、力学物性や寸法精度の経時安定性をもたらす結晶化が進行し難い。また、5倍を超えると、フィルムの柔軟性がなくなると共に、延伸時にフィルム破れ

等が生じ好ましくない。延伸温度は用いる乳酸系樹脂のガラス転移温度（ T_g ）～融点（ T_m ）℃の範囲が好ましい。より好ましくは、 $T_g \sim (T_m - 30)$ ℃、更に好ましくは、 $T_g \sim (T_m - 50)$ ℃の範囲である。延伸温度が T_g 未満では延伸が困難であり、（ T_m ）℃を超えると均一な延伸が困難となったり、過熱による延伸切れを生じたりするので好ましくない。また、耐熱性及び寸法安定性向上のため、延伸後緊張下にて（ $T_g + 10$ ）℃以上、 T_m ℃未満の温度で熱処理を行う。この際、延伸、熱処理条件を変化させることにより、フィルムの結晶化度を制御することができる。

【0046】上記条件で延伸及び熱処理を施すことにより、結晶化度が10～60%である延伸フィルムが得られる。好ましくは20～50%である。例えば、乳酸系樹脂がポリ乳酸の場合、ポリ乳酸80重量部に対して、可塑剤20重量部、ロジン系樹脂20重量部添加し、Tダイを用いて製膜した後、50℃にて、機械方向に2.5倍、幅方向に2.5倍（以下、2.5 \times 2.5と略記する）に延伸する。その後、緊張下にて140℃で熱処理を行うことにより、結晶化度35%程度の延伸フィルムが得られる。

【0047】本発明の乳酸系樹脂組成物を含んでなる延伸フィルムは、目的に応じて工程条件を設定することにより、ロール状、テープ状、カットシート状、袋状（シームレス状）に製造することができる。本発明の乳酸系樹脂延伸フィルムは、ショッピングバッグ、ゴミ袋、コンポストバッグ、食品・菓子包装フィルム、食品包装用ラップフィルム、化粧品・化粧品用ラップフィルム、医薬品用ラップフィルム、生薬用ラップフィルム、肩こりや捻挫等に適用される外科用貼付薬用ラップフィルム、農業用・園芸用フィルム、農薬品用ラップフィルム、温室用フィルム、肥料用袋、ビデオやオーディオ等の磁気テープカセット製品包装用フィルム、フロッピーディスク包装用フィルム、製版用フィルム、粘着テープ、防水シート、土嚢用袋、等として、好適に使用することができる。厚みは用途に応じて適宜替え得るが、通常、5～1000 μ mの範囲である。

【0048】本発明に係る乳酸系樹脂組成物を含んでなる延伸フィルムは、優れた耐熱性、柔軟性を有し、しかも、金属、瀬戸物、プラスチック等の車や容器等の成形体への密着性を有する厚みが5～1000 μ mである乳酸系樹脂延伸フィルムである。そのため、食品、電子、医療、薬品、化粧品等の各種包装用フィルム、農業用フィルム、土建・建築用フィルム、粘着テープ等の広範囲における資材として好適に使用し得る。

【0049】〔乳酸系樹脂組成物の用途〕本発明に係る乳酸系樹脂組成物は、本出願前に公知・公用であった医療用途、食料品包装用途や汎用に使われている樹脂の代替物として好適に使用することができる。

【0050】〔本発明に係る乳酸系樹脂組成物の成形加

工法] 本発明で示す樹脂組成物は、通常の成形法、例えばインフレーション成形法、異形押出し成形、押出しTダイ成形法、紡糸成形法、射出成形法、紙やアルミとのラミネーション成形法、発泡成形法、圧縮成形法、等により、フィルム、シート、中空管、(モノ、マルチ) フィラメント、積層体、発泡体、容器、等の成形体に成形加工することができる。

【0051】本発明の乳酸系樹脂組成物よりなる成形体は、フィルムの場合には、ショッピングバッグ、ゴミ袋、コンポストバッグ、食品・菓子包装フィルム、食品包装用ラップフィルム、化粧品・化粧品用ラップフィルム、医薬品用ラップフィルム、生薬用ラップフィルム、肩こりや捻挫等に適用される外科用貼付薬用ラップフィルム、農業用・園芸用フィルム、農薬品用ラップフィルム、温室用フィルム、肥料用袋、ビデオやオーディオ等の磁気テープカセット製品包装用フィルム、フロッピーディスク包装用フィルム、製版用フィルム、粘着テープ、防水シート、土嚢用袋、土建・建築用フィルムなど、食品、電子、医療、薬品、化粧品等の各種包装用フィルム、農業用フィルム、等の広範囲における資材として好適に使用し得る。厚みは用途に応じて適宜替え得るが、通常、5～1000 μ mの範囲である。本発明に係る乳酸系樹脂組成物の成形加工法は特に制限されないが、具体的には、射出成形、押出成形、インフレーション成形、押出中空成形、発泡成形、カレンダー成形、ブロー成形、バルーン成形、紡糸等が好ましく、中でも、インフレーション成形、ブロー成形、押出中空成形、発泡成形、紡糸が特に好ましい。また、該乳酸系樹脂組成物は、適当な成形加工法により、例えば、ボールペン・シャープペン・鉛筆等の筆記用具の部材、ステーションリーの部材、ゴルフ用ティー、始球式用発煙ゴルフボール用部材、経口医薬品用カプセル、肛門・腔用座薬用担体、皮膚・粘膜用張付剤用担体、農薬用カプセル、肥料用カプセル、種苗用カプセル、コンポスト、釣り糸用糸巻き、釣り用浮き、漁業用擬餌、ルアー、漁業用ブイ、狩猟用デコイ、狩猟用散弾カプセル、食器等のキャンプ用品、釘、杭、結束材、ぬかるみ・雪道用滑り止め材、ブロック等としても好適に使用することができる。

【0052】本発明に係る乳酸系樹脂組成物は、適当な成形加工法により、例えば、弁当箱、食器、コンビニエンスストアで販売されるような弁当や惣菜の容器、箸、割り箸、フォーク、スプーン、串、つまようじ、カップラーメンのカップ、飲料の自動販売機で 사용되는ようなカップ、鮮魚、精肉、青果、豆腐、惣菜等の食料品用の容器やトレイ、鮮魚市場で 사용되는ようなトロバコ、牛乳・ヨーグルト・乳酸菌飲料等の乳製品用のボトル、炭酸飲料・清涼飲料等のソフトドリンク用のボトル、ビール・ウイスキー等の酒類ドリンク用のボトル、シャンプーや液状石鹸用のポンプ付き又はポンプなしのボトル、歯磨き粉用チューブ、化粧品容器、洗剤容器、

漂白剤容器、保冷箱、植木鉢、浄水器カートリッジのケーシング、人工腎臓や人工肝臓等のケーシング、注射筒の部材、テレビやステレオ等の家庭電化製品の輸送時に使用するための緩衝材、コンピューター・プリンター・時計等の精密機械の輸送時に使用するための緩衝材、ガラス・陶磁器等の窯業製品の輸送時に使用するための緩衝材としても好適に使用することができる。

【0053】[フィルムやシートの製造、製膜] 本発明に係る乳酸系樹脂組成物は、ブロー成形、発泡成形、押出成形等の熔融した重合体の強度を要する加工に適している。例えば、押出成形によるシートの場合に、熔融されたシートの垂れ下がりやネックインによるシート巾の減少が少ないという特徴がある。

【0054】① 製造技術

本発明に係る乳酸系樹脂組成物を含むフィルムやシートは、公知・公用の押出法、共押出法、カレンダー法、ホットプレス法、溶媒キャスト法、インフレーション法、バルーン法、テンター法等の技術により製造できる。製造に供する乳酸系樹脂組成物の熱的特性、分子構造、結晶性等を考慮して製造条件を設定する。

【0055】② 添加剤

添加剤(酸化防止剤、熱安定剤、紫外線安定剤、滑剤、充填剤、付着防止剤、帯電防止剤、表面ぬれ改善剤、焼却補助剤、滑り防止剤、顔料等)、押出条件、延伸条件等を目的に応じて、適宜、選択することにより、所望の物性、ガスバリア性、光学特性、透過光波長スペクトル、遮光性、耐油性等の特性を有する、本発明に係る乳酸系樹脂組成物を含むフィルムやシートを製造することができる。

【0056】③ 工程設計

製造工程においては、一軸延伸倍率、二軸延伸倍率、延伸段数、熱処理温度、熱処理温度の変化速度、冷却ローラーの数、冷却ローラーの配置形式、冷却ローラーへの巻き付け形式、冷却ローラー温度、冷却ローラー表面の鏡面仕上度等の条件を目的に応じて、適宜、設定することができる。

【0057】④ 品質管理の方法論

製造工程において、放射線、電磁波、光、超音波等を用いた、公知・公用の計測光学的方法を採用することにより、製品の厚さのデータを検出し、該データを製造工程にフィードバックすることにより、製品の厚さのバラツキを、手動により又は自動制御により品質管理をすることができる。放射線を用いた計測光学的方法としては、例えば、透過型(吸収型)又は散乱型のアルファ線厚さ計、ベータ線厚さ計、ガンマ線厚さ計を用いる方法が含まれ、線源としては、公知・公用の放射性同位元素が用いられる。

【0058】⑤ 後処理工程及び仕上工程の方法論

後処理工程又は仕上工程においては、ウェルディング、ヒートシール、ミシン目付与、プライマー塗布、粘着剤

塗布、薬剤塗布、パーカライジング、蒸着、スパッタリング、CVD、コーティング、エッチング、噴き付け、染色、塗装、静電塗装、エアブラッシング、ラミネート、サンドイッチ、エンボス賦与、立体模様賦与、型押し、波付け、印刷、転写、サンディング、サンドブラスト、シャーリング、パンチング、打ち抜き、ハニカム構造化、段ボール構造化、積層体形成等の後処理や仕上の加工を行なうこともできる。後処理工程又は仕上工程には、目的に応じ、カレンダー法、押出法、スクリーン印刷法、グラビア印刷法、凸版法、凹版法、ドクターブレード法、浸漬法、スプレー法、エアブラシ法、静電塗装法等の公知・公用の方法を採用することができる。本発明に係る乳酸系樹脂組成物を含むフィルム又はシートは、紙や他の重合体等の他の材質のシートと、ラミネートや貼り合わせ等により、多層構造の積層体とすることもできる。

【0059】⑥ 押出法又は共押出法の方法論

押出法又は共押出法において、Tダイ、インフレーションダイ（円形ダイ）、フラットダイ、フィードブロック／シングルマニホールドダイやいくつかのフィードブロックを組み合わせたシングルマニホールドダイ等の公知・公用のダイを用いることができる。共押出法においては、性質の異なる複数の該重合体及び／又は他種重合体を用いて、多層フィルムを製造することができる。インフレーション法又はバルーン法を採用すると、二軸同時延伸ができるために、低伸び率・高弾性率・高強靱性を有する丈夫な製品を、高い生産性で、相対的に安価に製造することができ、かつ、形状が袋状（シームレス状）であるため、スーパーマーケット用持ち帰りバッグ、冷凍食品や精肉等の低温の食品パックに結露する水が周囲を濡らすことを防ぐための袋、コンポストバッグ等の袋やバッグの生産に好適である。共押出法と組み合わせることにより、性質の異なる複数の本発明に係る乳酸系樹脂組成物及び／又は他種重合体を用いて多層フィルムを、高い生産性で製造することができる。インフレーション法又はバルーン法と共押出法と組み合わせることにより、本発明に係る乳酸系樹脂組成物を含むフィルム又はシートは、目的に応じて工程条件を設定することにより、ロール状、テープ状、カットシート状、板状、袋状（シームレス状）に製造することができる。

【0060】⑦ 二次的加工

本発明に係る乳酸系樹脂組成物を含むフィルム又はシートは、ポリヒドロキシカルボン酸単独の場合には満足することが困難な特性を発現することができる。例えば、ポリヒドロキシカルボン酸単独の場合には、ドローダウン性が大きいために、加工温度、成形サイクル等の成形加工条件の選択の幅が相対的に狭い。対照的に、本発明に係る乳酸系樹脂組成物の場合には、ドローダウン性が小さいために、加工温度、成形サイクル等の成形加工条件の選択の幅が相対的に広い。それゆえ、本発明に係る

乳酸系樹脂組成物を含むフィルム又はシートは、延伸加工、ブロー加工、真空成形等の二次的、三次的又は高次的な形状を賦与する、いわゆる二次加工にも好適な材料である。

【0061】⑧ 用途の具体例

本発明に係る乳酸系樹脂組成物を含むフィルム又はシートは、ショッピングバッグ、ゴミ袋、コンポストバッグ、セメント袋、肥料袋、食品・菓子包装用フィルム、食品用ラップフィルム、農業用・園芸用フィルム、温室用フィルム、ビデオやオーディオ等の磁気テープカセット製品包装用フィルム、フロッピーディスク包装用フィルム、フェンス、海洋用・河川用・湖沼用オイルフェンス、粘着テープ、テープ、結束材、防水シート、かさ、テント、土嚢用袋、セメント袋、肥料用袋等として好適に使用することができる。また、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン等の無機物を含む重合体を押出しして作成したフィルムを、さらに延伸加工することにより、通気性を持った多孔性フィルムを得ることもでき、オムツカバーや特殊な包装材料等に使用することができる。

【0062】〔シームレスパイプの製造〕円形ダイによる押し出しにより、本発明に係る乳酸系樹脂組成物を含むシームレスパイプを製造することができる。共押出法と組み合わせることにより、性質の異なる複数の本発明に係る乳酸系樹脂組成物及び／又は他種重合体を用いて、多層シームレスパイプを製造することもできる。

【0063】〔角材・丸材の製造〕ダイによる押し出しにより、本発明に係る乳酸系樹脂組成物を含む角材や丸材を製造することができる。共押出法と組み合わせることにより、性質の異なる複数の本発明に係る乳酸系樹脂組成物及び／又は他種重合体を用いて、多層構造断面を有する角材や丸材を製造することもできる。このような共押出法との組み合わせにより、例えば、金太郎飴、鳴門巻、伊達巻のような、特定の断面層構造と断面輪郭を有する角材や丸材を製造することもできる。

【0064】〔発泡体〕

① 「発泡体」なる語の概念

既に述べたように、本出願の特許請求の範囲及び明細書において用いる「発泡体」なる語の概念には、樹脂の内部に多くの空隙（気泡、ボイド、マイクロボイド、キャビティーを含む）が存在する、見かけ密度の小さい、樹脂の連続相中に、空隙相（空隙は連続のものも、独立のものも含む）が混在した、二相構造又は多相構造を有する樹脂構造体を包含し、例えば、細胞構造を有する高分子、発泡高分子、膨張高分子、高分子発泡体、高分子フォーム等の構造体と認識されるもの一般をも包含し、軟質のものも硬質のものも包含する。

【0065】② 発泡体の製造

本発明に係る乳酸系樹脂組成物を含む発泡体は、公知・公用の方法により製造することができる。例えば、「M

ARUZEN高分子大辞典-Concise Encyclopedia of Polymer Science and Engineering (Kroschwitz編、三田 達監訳、丸善、東京、1994年) 811～815頁に記載されている発泡剤や発泡技術を好適に用いることができる。また、いわゆるオゾン層保護のためのフロン規制に関するモントリオール議定書の規制に従い、適宜、環境規制基準をクリアした新規の又は公知・公用の発泡剤や発泡技術を好適に用いることができる。発泡体の空隙（気泡、ポイド、マイクロポイド、キャビティーを含む）の、連続性、独立性、大きさ、形状、分布、大きさの均一性等の特性は、目的に応じ、適宜、発泡条件を設定することにより制御することができる。

【0066】③ 発泡剤

発泡剤には、不活性ガス、分解すると不活性ガスを発生する化学的発泡剤、炭素数3～5である炭化水素又は塩素化炭化水素、フルオロカーボン類、フロン類、水、窒素、LPG、LNG、低沸点有機液体、炭酸ガス、不活性ガス等を包含する。化学的発泡剤の例としては、炭酸水素ナトリウム、ジニトロソペンタメチレンテトラミン、スルホニルヒドラジド、アゾジカルボンアミド、p-トルエンスルホニルセミカルバジド、5-フェニルテトラゾール、ジイソプロピルヒドラゾジカルボキシラゼ、5-フェニル-3, 6-ジヒドロ-1, 3, 4-オキサジアジン-2-オン、水酸化ホウ素ナトリウム等が挙げられる。物理的発泡剤の例としては、n-ペンタン、2, 2-ジメチルプロパン、1-ペンテン等のペンタン類、n-ヘキサン、2-メチルペンタン、3-メチルペンタン、2, 2-ジメチルブタン、シクロヘキサン等のヘキサン類、n-ヘプタン、2, 2-ジメチルペンタン、2, 4-ジメチルペンタン、3-エチルペンタン、1-ヘプテン等のヘプタン類、トルエン、トリクロロメタン、テトラクロロメタン、トリクロロフルオロメタン、メタノール、2-プロパノール、イソプロピルエーテル、メチルエチルケトン等が挙げられる。フルオロカーボン類の例としては、CFC-11、CFC-12、CFC-113、CFC-114等のCFCシリーズのフロンが挙げられる。

【0067】④ 汎用用途

本発明に係る乳酸系樹脂組成物を含む発泡体は、例えば、弁当箱、食器、コンビニエンスストアで販売されるような弁当や惣菜の容器、カップラーメンのカップ、飲料の自動販売機で使用されるようなカップ、鮮魚・精肉・青果・豆腐・惣菜等の食料品用の容器やトレイ、鮮魚市場で使用されるようなトロバコ、牛乳、ヨーグルト・乳酸菌飲料等の乳製品用の容器、炭酸飲料・清涼飲料等の容器、ビール・ウィスキー等の酒類ドリンク用の容器、化粧品容器、洗剤容器、漂白剤容器、保冷箱、植木鉢、テープ、テレビやステレオ等の家庭電化製品の輸送

時に使用するための緩衝材、コンピューター・プリンター・時計等の精密機械の輸送時に使用するための緩衝材、カメラ・眼鏡・顕微鏡・望遠鏡等の光学機械の輸送時に使用するための緩衝材、ガラス・陶磁器等の窯業製品の輸送時に使用するための緩衝材、遮光材、断熱材、防音材としても好適に使用することができる。

【0068】⑤ 医療用途及び衛生用途

本発明に係る乳酸系樹脂組成物を含む発泡体は、医療用又は衛生用に好適に用いることができる。例えば、包帯、皮膚・粘膜用貼付剤用担体、三角巾、絆創膏、タオル、使い捨てタオル、使い捨て濡れタオル、おしぼり、雑巾、ティッシュ、清浄用・消毒用ぬれティッシュ、あかちゃんのおしりふき用ぬれティッシュ、使い捨ておむつ、生理用・おりもの用ナプキン、生理用タンポン、手術用・出産用血液吸収用タンポン、衛生用カバーストック材、滅菌バッグ等に好適に用いることができる。これら医療用又は衛生用の製品は、加熱や蒸気による滅菌、エチレンオキサイドガスによる滅菌、過酸化水素水やオゾンによる滅菌、紫外線や電磁波の照射による滅菌、ガンマ線等の放射線の照射による滅菌、エタノールや塩化ベンザルコニウム等の殺菌剤等を用いた公知・公用の方法により滅菌、殺菌又は消毒のうえ、無菌包装をすることができる。また、HEPAフィルターにより超清浄空気を層流で供給できるクリーンベンチやクリーンルームの中に、工程を設置することにより、無菌状態及び／又はエンドトキシン・フリーの状態で製品を製造、包装することもできる。

【0069】⑥ 一般産業用途及びレクリエーション用途

本発明に係る乳酸系樹脂組成物を含む発泡体は、農業、漁業、林業、工業、建設土木業、運輸交通業を包含する一般産業用途及びレジャー、スポーツを包含するレクリエーション用途に好適に用いることができる。例えば、農業用寒冷紗、オイル吸収材、軟弱地盤補強材、人工皮革、フロッピーディスクの裏地、土嚢用袋、断熱材、防音材、クッション材、ベッド、椅子等の家具用クッション材、床用クッション材、包装材、結束材、ぬかるみ・雪道用滑り止め材等として好適に用いることができる。

【0070】〔糸〕

① 「糸」なる語の概念

既に述べたように、本出願の特許請求の範囲及び明細書において用いる「糸」なる語の概念は、繊維便覧・加工編（繊維学会編、丸善、東京、1969年）393～421頁に記載されている「原糸」の概念をも包含し、例えば、モノフィラメント、マルチフィラメント、ステープルファイバー（スフ）、トウ、ハイバルクスフ、ハイバルクトウ、紡績糸、混紡糸、加工糸、仮撚糸、異形断面糸、中空糸、コンジュゲート糸、POY（部分配向糸）、DTY（延伸加工糸）、POY-DTY、スライバー等をも包含する。

【0071】② 糸の製造（紡糸、製糸）

本発明に係る乳酸系樹脂組成物は、熔融紡糸及び乾式紡糸に好適な材料である。本発明に係る乳酸系樹脂組成物は、製糸条件、紡績条件、編織条件、後処理条件、染色条件、加工条件を、目的に応じて、適宜設定することにより、所望の、太さ、断面形状、織度（テックス、デニール、番手等）、より、引っ張り強さ及び伸び率、結束強さ、耐熱性、捲縮度、吸水性、吸油性、嵩高さ、腰の強さ、風合い等の物性や特性を有する糸やテキスタイルに加工することができる。

【0072】③ 異形断面糸・多層構造糸・中空糸等の製造

本発明に係る乳酸系樹脂組成物は、目的に応じて、適宜、紡糸口金を設計することにより、木綿の有するルーメン構造に類似した中空構造を有する繊維、羊毛の有するキューティクル／コルテックス／メデュラ同軸3層構造に類似したコア・シェル構造を有する繊維、羊毛の有するバイラテラル構造に類似したコンジュゲート構造を有する繊維、絹の有する三角形断面構造に代表されるような異形又は多角形の断面を有する繊維にも好適に紡糸することができる。多層の口金（ノズル、オリフィス）で紡糸することにより、性質の異なる複数の本発明に係る乳酸系樹脂組成物及び／又は他種重合体を用いて、多層構造断面を有する糸を製造することもできる。このような共紡糸により、例えば、金太郎飴、鳴門巻、伊達巻、バウム・クーヘン等のような、特定の断面層構造と断面輪郭を有する糸を製造することもできる。

【0073】中空の口金（ノズル、オリフィス）で紡糸することにより、本発明に係る乳酸系樹脂組成物を含む中空糸を製造することができる。共紡糸と組み合わせることにより、性質の異なる複数の本発明に係る乳酸系樹脂組成物及び／又は他種重合体を用いて、多層中空糸を製造することもできる。例えば、空隙に顔料を充填した中空糸を水に濡れても透けないテキスタイルに応用したり、空隙に液晶を充填した中空糸を温度により色調が変化するテキスタイルに応用したり、空隙にセラミックスやカーボンブラックを充填した中空糸を遠赤外線吸収性の吸熱テキスタイルに応用したり、空隙に鉛を充填した中空糸を水に沈む漁網に応用したりすることもできる。

【0074】④ 工程設計

製糸工程においては、紡糸口金の形状・様式、延伸倍率、延伸段数、熱処理温度、熱処理温度の変化速度、捲縮賦与、油剤処理等の条件を目的に応じて、適宜、設定することができる。

【0075】⑤ 製品

エクセース（登録商標、東レ）を構成する繊維又はそれより細い繊維に匹敵するような極微細繊維から、ファスナー用工織の太さに匹敵するような超太手繊維又はそれより太い繊維まで、所望の織度を有する本発明に係る乳酸系樹脂組成物を含むフィラメントを好適に製造するこ

とができる。

【0076】[テキスタイルの製造]

① 「テキスタイル」なる語の概念

既に述べたように、本出願の特許請求の範囲及び明細書において用いる「テキスタイル」なる語の概念には、織布、編物、不織布、紐や縄を含む組物、綿状ハイバルクスフ、スライバー、多孔質スポンジ、フェルト、紙、網等の繊維構造体と認識されるものの一般を包含する。

【0077】② 織物の製造

公知・公用の織機やシャトルレス織機（ウォータジェットルーム、エアジェットルーム）を用いることにより、フィラメント糸織物、紡績糸織物、ストレッチ織物、産業資材織物を製造することができる。

【0078】③ 編物・組物・網物等の製造

公知・公用の編機を用いて、メリヤス、横編、丸編、縦編、トリコット、丸編靴下、シームレス靴下、トリコット靴下、レース、組物、網物を製造することができる。

【0079】④ スフ（ステープルファイバー）の製造

本発明に係る乳酸系樹脂組成物を含むスフは、他の天然繊維、合成繊維及び／又は半合成繊維のスフと任意の混合比、任意のステープルダイアグラムで混紡することもできる。本発明に係る乳酸系樹脂組成物を含むスフは、紙の原材料、複合材料用充填材、複合材料用ウイスキー（ねこひげ）、FRP充填用繊維としても好適に使用することができる。

【0080】⑤ 不織布の製造

本発明に係る乳酸系樹脂組成物を含む不織布は、公知・公用の方法により製造することができる。本発明に係る乳酸系樹脂組成物を含む不織布の製造には、例えば、

「MARUZEN高分子大辞典—Concise Encyclopedia of Polymer Science and Engineering (Kroschwitz編、三田 達監訳、丸善、東京、1994年)」・906～910頁に記載されている製造法を好適に採用することができる。本発明に係る乳酸系樹脂組成物を含む不織布の製造には、例えば、乾式—カード法、熱接着法、エアレイ法、湿式法、スパンボンド法、メルトブロー法、マイクロファイバー法、流水交絡法、ニードルパンチ法、積層法、ステッチボンド法、抄紙法等を好適に採用することができる。本発明に係る乳酸系樹脂組成物を含む不織布は、シンサレート（登録商標、スリーエム）やアイザック（登録商標、帝人）のような上市されている不織布と同様に、ゴアテックス（登録商標、潤工社、延伸微多孔質ポリテトラフルオロエチレン（PTFE））やエスポアル（登録商標、三井東圧化学）のような上市されている蒸気は透過するが、水は透過させないような防水シートと組み合わせることにより、防寒・防水服（登山用、スキー用等）に応用することができる。

【0081】⑥ テキスタイルの用途

本発明に係る乳酸系樹脂組成物を含むテキスタイルは、一般衣料用又は医療用衣料用の外衣、作業衣、手術着、ねまき、下着、肌着、裏地、帽子、マスク、包帯、三角巾、ソックス、婦人用ストッキング、婦人用ファウンデーション（ブラジャー、ショーツ等）、パンスト、タイツ、靴下、軍足、手袋、軍手、タオル、ガーゼ、手拭い、カーペット、マット、カーテン、壁紙、衣服芯材、自動車用内装材、マットレス、袋、風呂敷、寝具、布団綿、枕カバー、毛布、シーツ、防寒着用断熱材、レース、テープ、合成又は人工の人造皮革、合成又は人工の人造ファー、合成又は人工の人造スウェード、合成又は人工の人造レザー、網状パイプ等に好適に用いることができる。

【0082】本発明に係る乳酸系樹脂組成物を含むテキスタイルは、医療用又は衛生用に好適に用いることができる。例えば、外科手術用縫合糸、包帯、三角巾、絆創膏、タオル、使い捨てタオル、使い捨て濡れタオル、営業用ロールタオル、おしぼり、雑巾、ティッシュ、清浄用・消毒用ぬれティッシュ、あかちゃんのおしりふき用ぬれティッシュ、使い捨ておむつ、消毒綿、生理用・おりもの用ナプキン、生理用タンポン、アンダーパッド、手術用・出産用血液吸収用タンポン、衛生用カバーストック材、滅菌バッグ、生ゴミ用ネット、ゴミ袋等に好適に用いることができる。

【0083】これら医療用又は衛生用の製品は、上記発泡体の場合と同様の方法により、滅菌、殺菌又は消毒のうえ、無菌包装をすることができる。また、上記発泡体の場合と同様の方法により、無菌状態及び／又はエンドトキシン・フリーの状態で作品を製造、包装することもできる。

【0084】本発明に係る乳酸系樹脂組成物を含むテキスタイルは、農業、漁業、林業、工業、建設土木業、運輸交通業を包含する一般産業用途及びレジャー、スポーツを包含するレクリエーション用途に好適に用いることができる。例えば、農業用寒冷紗、防虫防鳥網、ふるい、釣り糸、漁網、投網、延縄、オイル吸収材、網、ロープ、ザイル、セイル（帆布）、帆、ターポリン、タイコン、コンテナバッグ、産業用通い袋、セメント袋、肥料袋、濾過材、埋立工事用透水布、軟弱地盤補強用布、人工皮革、製紙用フェルト、フロッピーディスクの裏地、テント、土嚢用袋、植林用ネット、断熱材、防音材、遮光材、衝撃緩衝材、クッション材、結束材、ぬかるみ・雪道用滑り止め材、ネット状パイプ、土木建築用水抜きパイプ等として好適に用いることができる。

【0085】上記衝撃緩衝材には、例えば、テレビやステレオ等の家庭電化製品の輸送時に使用するための緩衝材、コンピューター・プリンター・時計等の精密機械の輸送時に使用するための緩衝材、カメラ・眼鏡・顕微鏡・望遠鏡等の光学機械の輸送時に使用するための緩衝材、ガラス・陶磁器等の窯業製品の輸送時に使用するた

めの緩衝材をも包含する。

【0086】

【実施例】以下、実施例を示して本発明についてさらに詳細に説明する

【0087】また、この実施例に示す結晶化度、透明性、柔軟性、耐熱温度、ブリード、及び粘着性の評価は、以下に示す方法で行った。

【0088】（１） 結晶化度（％）

示差走査熱量計（リガク（株）製、形式：TAS100）を用い、融解曲線のピーク面積より、融解熱量（ ΔH ）を求め、完全結晶の融解熱量（ ΔH_0 ）より数式

（１）（数１）により結晶化度（ X_c ）を算出した。なお、標準物質としてはインジウムを用いた。

〔数１〕

$$X_c = \Delta H / \Delta H_0 \quad (1)$$

【0089】（２） 透明性（ヘイズ）

東京電色（株）製、Haze Meterを使用して測定し、ヘイズ値（％）を求めた。

【0090】（３） 柔軟性（弾性率：GPa）

JIS Z-6732に規定される方法により測定した。

【0091】（４） 耐熱温度（℃）

機械方向14cm、幅方向3cmのフィルムと同じ幅の板目紙をフィルムと重ねてフィルムの機械方向の両端部2.5cmの部分に粘着テープで板目紙と貼り合わせて固定したものを試料とする。板目紙で補強した試料フィルムのそれぞれの両端2.5cmの部分の上部を全幅にわたって治具に固定し、下端中央部に10gの荷重をかけ、一定温度に調整したエアーオープン中に迅速に入れ、1時間加熱したときの試料の切断の有無を調べる。試験温度は5℃刻みに上昇させた。1時間経過後、試料が切断しなかった場合は、温度を5℃上げ前記の操作を繰り返す。試料が切断しない最高温度を耐熱温度とする。

【0092】（５） ブリード

機械方向10cm、幅方向10cmのフィルムを23℃、40％RH雰囲気中、30日間放置し、フィルム表面への可塑剤及び粘着性付与剤の浮き出しの有無を目視で観察した。評価基準は次の通りである。○：ブリードなし。△：若干ブリードあり。×：全面にブリードあり。

【0093】（６） 粘着性

得られたフィルムを瀬戸物の容器に密着させたときの状態を観察し評価した。

◎…優れている。

○…良好。

×…不良。

【0094】〔製造例１〕〈ポリ－ラクタイドの製造〉

Ｌ－ラタイド100重量部及びオクタン酸第一錫0.

0.1部と、ラウリルアルコール0.03部を、攪拌機を備えた肉厚の円筒型ステンレス製重合容器へ封入し、真空中で2時間脱気した後窒素ガスで置換した。この混合物を窒素雰囲気下で攪拌しつつ200℃で3時間加熱した。温度をそのまま保ちながら、排気管及びガラス製受器を介して真空ポンプにより徐々に脱気し反応容器内を3mmHgまで減圧にした。脱気開始から1時間後、モノマーや低分子量揮発分の留出がなくなったので、容器内を窒素置換し、容器下部からポリマーをストランド状に抜き出してペレット化し、L-ラクタイドのホモポリマーを得た。収率は78%、重量平均分子量Mwは、13.6万であった。

【0095】〔製造例2〕〈ポリL-乳酸の製造〉

Dien-Starkトラップを設置した100リットルの反応器に、90%L-乳酸10kgを150℃/50mmHgで3時間攪拌しながら水を留出させた後、錫末6.2gを加え、150℃/30mmHgでさらに2時間攪拌してオリゴマー化した。このオリゴマーに錫末28.8gとジフェニルエーテル21.1kgを加え、150℃/35mmHg共沸脱水反応を行い、留出した水と溶媒を水分離器で分離して溶媒のみを反応器に戻した。2時間後、反応器に戻す有機溶媒を46kgのモレキュラーシーブ3Aを充填したカラムに通してから反応器に戻るようにして、150℃/35mmHgで40時間反応を行い、重量平均分子量14.6万のポリ乳酸の溶液を得た。この溶液に脱水したジフェニルエーテル44kgを加え、希釈した後40℃まで冷却して、析出した結晶を濾過し、10kgのn-ヘキサンで3回洗浄して60℃/50mmHgで乾燥した。この粉末を0.5N-HCl12kgとエタノール12kgを加え、35℃で1時間攪拌した後濾過し、60℃/50mmHgで乾燥して、白色粉末のポリ乳酸6.1kg（収率85%）を得た。このポリ乳酸の重量平均分子量Mwは、14.5万であった。

【0096】〔製造例3〕〈ポリブチレンサクシネートとポリ乳酸とのコポリマーの製造〉

1,4-ブタンジオール50.5gとコハク酸66.5gにジフェニルエーテル293.0g（金属錫2.02gを加え、130℃/140mmHgで7時間系外に水を留出しながら加熱攪拌しオリゴマー化した。これに、Dean-Stark trapを取り付け、140℃/30mmHgで8時間共沸脱水を行いその後、モレキュラーシーブ3Aを40g充填した管を取り付け、留出した溶媒がモレキュラーシーブ管中を通過して反応器に戻るようにし、130℃/17mmHgで49時間攪拌した。その反応マスを600mlのクロロホルムに溶かし、4リットルのアセトンに加え再沈した後、HClのイソプロピルアルコール（以下IPAと略す）溶液（HCl濃度0.7wt%）で0.5時間スラッシングし（3回）、IPAで洗浄してから減圧下60℃で6時間

乾燥し、ポリブチレンサクシネート（以下PSBと略す）を得た。このポリマーの重量平均分子量Mwは、11.8万であった。

【0097】得られたポリブチレンサクシネート60.0gに、製造例2と同様な方法で得られたポリ乳酸140.0g（重量平均分子量Mwは2.0万）、ジフェニルエーテル800g（金属錫0.7gを混合し、再び130℃/17mmHgで20時間脱水縮合反応を行った。反応終了後、製造例2と同様に後処理を行い、ポリブチレンサクシネートとポリ乳酸とのコポリマー188g（収率94%）を得た。このポリブチレンサクシネートとポリ乳酸とのコポリマーの重量平均分子量Mwは15.0万であった。

【0098】〔製造例4〕〈ポリカブロン酸とポリ乳酸とのコポリマーの製造〉

乳酸のかわりに、6-ヒドロキシカブロン酸を用いた他は製造例2と同様な方法で反応を行った結果、ポリカブロン酸（重量平均分子量Mwは15.0万）を得た。次に得られたポリカブロン酸20.0gとポリ乳酸180.0g（重量平均分子量Mwは10.0万）を用い製造例3と同様な方法で行い、ポリカブロン酸とポリ乳酸とのコポリマーを得た。収率は92%、重量平均分子量Mwは15.3万であった。

【0099】実施例1

製造例1で得られたポリマー100重量部に対し、化合物A（グリセリンジアセトモノカプリレート）15重量部、を含むペレットを、180℃においてTダイが装着された押出機を用いて混練、溶解して押出し、厚さ60μmの未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムを長さ方向に2倍、次いで横方向に3倍延伸し、130℃で熱処理を行った後、30℃の空気を用いてフィルムを冷却し平均厚み10μmの延伸フィルムを得た。得られたフィルムの結晶化度は25%であった。フィルムの透明性（ヘイズ）、柔軟性（引張弾性率）、耐熱温度、ブリード及び粘着性の評価を行った結果を〔表1〕に示す。

【0100】実施例2～実施例10

ポリマー、可塑剤、粘着性付与剤の種類と量、及び延伸フィルム製造時の延伸倍率を変えた他は実施例1と同様な方法で行った。得られたフィルムの評価結果を〔表1、2〕に示す。

【0101】比較例1～15

ポリマー、可塑剤、粘着付与剤の種類と量を変えた他は、実施例1と同様な方法で厚み10μmの延伸フィルムを得た。得られたフィルムの結晶化度及び評価結果を〔表3～5〕に示す。

【0102】表中の可塑剤（A～C）と粘着性付与剤（a～j）を、以下に示す。

【0103】① 可塑剤

A；グリセリンジアセトカプリレート。

B；グリセリンジアセトオレート（商品名；ポエムG-04

8、理研ビタミン（株）製）。

C；デカグリセリン라우レート（商品名；ポエムJ-002

1、理研ビタミン（株）製）。

【0104】② 粘着付与剤

a；ポリエステル系エラストマー（商品名；ポリエスター TP-293、日本合成化学（株）製）。

b；ポリエステル系エラストマー（商品名；ポリエスター TP-285、日本合成化学（株）製）。

c；ポリアミド系エラストマー（商品名；グリラックス A-300、大日本インキ（株）製）。

d；ポリオレフィン系エラストマー（商品名；タフマー BL3080、三井化学（株）製）。

e；ポリオレフィン系エラストマー（商品名；アルコン P-140、荒川化学（株）製）。

f；スチレン系エラストマー（商品名；セプトン403 3、クラレ（株）製）。

g；ロジン誘導体（商品名；不均化ロジン A-1 8、荒川化学（株）製）。

h；ロジン誘導体（商品名；水添化ロジン HD、荒川化学（株）製）。

i；ロジン誘導体（商品名；水添化ロジン HP、荒川化学（株）製）。

j；流動パラフィン。

k；テルペンフェノール（商品名；YSポリエステル U、ヤスハラケミカル（株）製）。

【0105】

【表1】

表1

		実施例				
		1	2	3	4	5
脂肪族 ポリエ ステル	種類	製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例2
	量（部）	80	75	100	100	75
可塑剤	種類	A	A	—	—	A
	量（部）	20	25	—	—	25
粘着 付与 剤	種類	a	b	b+h	b+h	c
	量（部）	15	15	18+2	18+2	15
延伸 条件	延伸倍率 （横×縦）	2×3	2×3	2×3	2×3	2×3
	熱処理温度 （℃）	130	130	130	130	130
フィルム厚み （μm）		10	12	10	11	12
評価 結果	透 明 性 （％）	0.4	0.3	0.3	0.3	0.4
	結晶化度 （％）	25	30	30	25	30
	引張弾性率 （MPa）	750	500	650	700	450
	耐熱温度 （℃）	135	135	135	135	110
	ブリード の有無	○	○	○	○	○
	密着性	○	○	◎	◎	○

【0106】

【表2】

表 2

		実施例				
		6	7	8	9	10
脂肪酸 ポリエ ステル	種類	製造例 2	製造例 2	製造例 2	製造例 2	製造例 1
	量 (部)	80	80	80	80	100
可塑剤	種類	A	B+C	B+C	B+C	B+C
	量 (部)	20	15+5	15+5	15+5	15+5
粘着 付与 剤	種類	g	h	i	b+g	b+k
	量 (部)	15	15	15	15+3	15+3
延伸 条件	延伸倍率 (横×縦)	2×3	2×3	2×3	2×3	2×3
	熱処理温度 (°C)	130	130	130	130	130
フィルム厚み (μm)		10	12	10	11	12
評価 結果	ヘイズ (%)	0.35	0.4	0.3	0.3	0.3
	結晶化度 (%)	25	30	30	25	30
	弾性率 (MPa)	750	800	650	700	600
	耐熱温度 (°C)	135	135	135	135	110
	ブリード	○	○	○	○	○
	密着性	○	○	○	◎	◎

【0107】

【表 3】

表-3

		比較例				
		1	2	3	4	5
脂肪族 ポリエステル	種類	製造例 1	製造例 1	製造例 1	製造例 1	製造例 1
	量 (部)	80	80	80	80	80
可塑剤	種類	A	A	A	A	A
	量 (部)	20	20	20	20	20
粘着 付与 剤	種類	d	e	f	j	d + j
	量 (部)	15	15	15	15	15 + 5
延伸 条件	延伸倍率 (横×縦)	2×3	2×3	裂膜延伸 できず	2×3	2×3
	熱処理温度 (°C)	130	135	ND	135	130
フィルム厚み (μm)		10	12	ND	11	13
評価 結果	ヘイズ (%)	22	28	ND	0.7	18
	結晶化度 (%)	25	30	ND	26	23
	弾性率 (MPa)	870	800	ND	670	740
	耐熱温度 (°C)	130	135	ND	135	125
	ブリード	○	○	ND	×	×
	密着性	×	×	ND	×	×

【0108】

【表4】

表-4

		比較例				
		6	7	8	9	10
脂肪族 ポリエ ステル	種類	製造例1	製造例1	製造例1	製造例3	製造例4
	量(部)	80	80	80	80	80
可塑剤	種類	A	A	A	—	—
	量(部)	20	20	20	—	—
粘着 付与 剤	種類	d+g	e+h	f+i	d+h	f+h
	量(部)	10+5	15+5	15+5	15+5	15+5
延伸 条件	延伸倍率 (横×縦)	2×3	2×3	製膜延伸 できず	2×3	製膜延 伸でき ず
	熱処理温度 (°C)	130	130	ND	130	ND
フィルム厚み (μm)		13	12	ND	13	ND
評価 結果	ヘイズ (%)	38	36	ND	42	ND
	結晶化度 (%)	23	26	ND	29	ND
	弾性率 (MPa)	770	690	ND	630	ND
	耐熱温度 (°C)	135	135	ND	130	ND
	ブリード	O	O	ND	O	ND
	密着性	X	X	ND	X	ND

【0109】

【表5】

表-5

		比較例				
		1 1	1 2	1 3	1 4	1 5
脂肪族 ポリエ ステル	種類	製造例 2	製造例 2	製造例 2	製造例 2	製造例 2
	量 (部)	8 0	8 0	8 0	8 0	8 0
可塑剤	種類	A	A	A	A	A
	量 (部)	2 0	2 0	2 0	2 0	2 0
粘着 付与 剤	種類	b + d	b + e	b + f	b + j	c + e
	量 (部)	1 5 + 5	1 5 + 5	1 5 + 5	1 5 + 5	1 5 + 5
延伸 条件	延伸倍率 (横×縦)	2 × 3	2 × 3	製膜延伸 できず	2 × 3	2 × 3
	熱処理温度 (℃)	1 3 5	1 3 0	N D	1 3 0	1 3 0
フィルム厚み (μm)		1 3	1 3	N D	1 2	1 1
評 価 結 果	ヘイズ (%)	2 2	2 6	N D	0 . 8	2 3
	結晶化度 (%)	2 4	2 9	N D	2 1	2 2
	弾性率 (M P a)	7 7 0	6 3 0	N D	7 4 0	6 5 0
	耐熱温度 (℃)	1 3 0	1 3 0	N D	1 3 0	1 3 0
	ブリード	○	○	N D	×	○
	密着性	×	×	N D	×	×

【0110】

【発明の効果】本発明に係る乳酸系樹脂組成物よりなるフィルムは、乳酸系樹脂が本来有する透明性を維持し、優れた耐熱性、柔軟性を有し、しかも、表面に可塑剤や粘着性付与剤がブリードアウトすることがなく、容器などとの密着性に優れている。そのため、食品、電子、医

療、薬品、化粧品等の各種包装用フィルム、農業用フィルム、土建・建築用フィルム、粘着テープ等の広範囲における資材、ラップフィルムとして好適に使用し得る。使用した後、廃棄されても産業廃棄物、家庭廃棄物として蓄積することがない。

フロントページの続き

(72)発明者 北原 泰広
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
化学株式会社内

F ターム(参考) 4F071 AA43 AA44 AA55 AA69 AA74
AA89 AE20 AF20Y AF52
AH04 BA01 BB02 BB03 BB04
BB06 BB07 BB09 BC01
4J002 AF022 CE002 CF002 CF181
CL002 FD020 FD342
4J040 BA202 DN072 ED002 ED011
ED051 ED052 EG002 EL012
HB30 HB32 JA09 JB09 KA26
LA06 MA02 MA04 MA10

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-049098

(43)Date of publication of application : 20.02.2001

(51)Int.Cl.

C08L 67/04
C08J 5/18
C09J167/04

(21)Application number : 11-226311

(71)Applicant : MITSUI CHEMICALS INC

(22)Date of filing : 10.08.1999

(72)Inventor : OBUCHI SEIJI
AIHARA HISASHI
WATANABE TAKAYUKI
KITAHARA YASUHIRO

(54) LACTIC ACID RESIN COMPOSITION AND MOLDING FORM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition imparted with adhesion while keeping transparency of a lactic acid resin by containing the lactic acid resin and a specified adhesive.

SOLUTION: A lactic acid resin composition is obtained by compounding 1-100 pts.wt. of an adhesive containing one compound or a mixture of two or more compounds selected from polyester elastomers, polyamide elastomers, rosin derivatives and terpene resins, to 100 pts.wt. of the lactic acid resin composition having 10,000 to 1,000,000 weight-average molecular weight and containing 100 pts.wt. of polylactic acid and 10-100 pts.wt. of at least one compound selected from an aliphatic polycarboxylic acid ester, an aliphatic polyalcohol and an oxyacid ester. After this lactic acid resin composition is molded in forms of a film by meet heating at 100-280° C, the film having 10-60% of crystallinity is obtained by being elongated 1.5- to 5-fold in at least uniaxial direction in a temperature range of the glass transistor temperature to the melting point temperature.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office